

УДК 669.76+669.4

Методы определения смачивания в высокодисперсных системах

Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Дукаров С.В.

Abstract - Приведены методы определения краевых углов смачивания для частиц размером $3\text{--}10^5$ нм, основанные на применении оптической и электронной микроскопии.

Methods of the Wetting Determination in Highly Disperse Systems

Gladkikh N. T., Chizhik S. P., Larin V. I., Grigor'eva L. K., Dukarov S. V.

The methods are presented for the determination of the wetting edge angles for $3\text{--}10^5$ nm particles, based on the application of optical and electron microscopy.

УДК 669.76+669.4

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СМАЧИВАНИЯ В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

*Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И.,
Григорьева Л. К., Дукаров С. В.*

Исследования свойств объектов малых размеров — ультрадисперсных систем (УДС), которым в настоящее время уделяется большое внимание, представляют интерес прежде всего потому, что для УДС характерно отличие физико-химических, структурных, термодинамических и кинетических характеристик от соответствующих объемных значений. Капиллярные свойства УДС, для которых следует ожидать эффектов, обусловленных зависимостью поверхностных характеристик от размеров объектов, изучены недостаточно.

Важнейшим параметром, определяющим капиллярные свойства систем, является величина соответствующей поверхностной энергии (собственная поверхностная энергия для изолированных объектов либо межфазная энергия контактирующих фаз). Сведения об этих величинах могут быть получены при исследовании смачивания в двухфазных системах типа твердое тело — жидкость. Анализ известных методов определения краевых углов смачивания θ показывает, что традиционные методы, подробный обзор которых приведен в работах [1—4], весьма ограниченно применимы для изучения смачивания в УДС: большинство известных методов требуют значительных количеств жидкости, а метод капли на тонкой нити ограничен случаем $\theta < 90^\circ$. В связи с этим очевидна необходимость разработки новых методик, которые позволили бы исследовать смачивание и контактное взаимодействие в УДС, причем как для систем с дисперсной жидкой фазой, так и для систем с дисперсной твердой фазой. Учитывая, что для УДС следует ожидать проявления размерных эффектов, методики должны быть применимы в широком диапазоне размеров.

В настоящей работе приведены методики, позволяющие исследовать смачивание в УДС с различным типом контактного взаимодействия (т. е. применимые как при $\theta > 90^\circ$, так и для $\theta < 90^\circ$) при изменении характерных размеров фаз в пределах $3-10^5$ нм.

Образцы для исследований представляли собой островковые пленки различных металлов, конденсированные в вакууме по механизму пар — жидкость на твердые подложки, которые также препарировали методом вакуумной конденсации.

Использование метода вакуумной конденсации для препарирования образцов позволило обеспечить высокую чистоту контактирующих поверхностей и минимизировать влияние на смачивание факторов физико-химического происхождения: образование адсорбционных слоев, окисных пленок и т. д. Метод вакуумной конденсации дает также возможность устранить влияние геометрических факторов (шероховатость и пористость подложки и т. д.), поскольку поверхность последней может быть гладкой и «чистой» на атомарном уровне, если использовать вакуумные сколы и свеженапыленные в условиях сверхвысокого вакуума слои. И наконец, метод вакуумной конденсации позволяет контролируемым образом варьировать степень дисперсности системы капля — подложка и, таким образом, исследовать влияние размерного фактора на смачивание.

Для получения образцов использовали вакуумную установку с безмасляной системой откачки, позволяющую препарировать пленки в вакууме 10^{-8} – 10^{-7} Па. Методика препарирования образцов была следующей. На скол монокристалла NaCl в вакууме при температуре, обеспечивающей конденсацию исследуемого металла в жидкую фазу, наносили слой вещества, выбранного в качестве подложки, а затем по механизму пар — жидкость конденсировался исследуемый металл. Толщину пленок определяли с помощью кварцевого датчика, а также по контрольным стеклам методом линий равного хроматического порядка или по оптической плотности образца. Полученные пленки охлаждали в вакууме до комнатной температуры и далее закристаллизовавшиеся частицы исследовали методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Для реализации описанных ниже методик измерения краевых углов в:

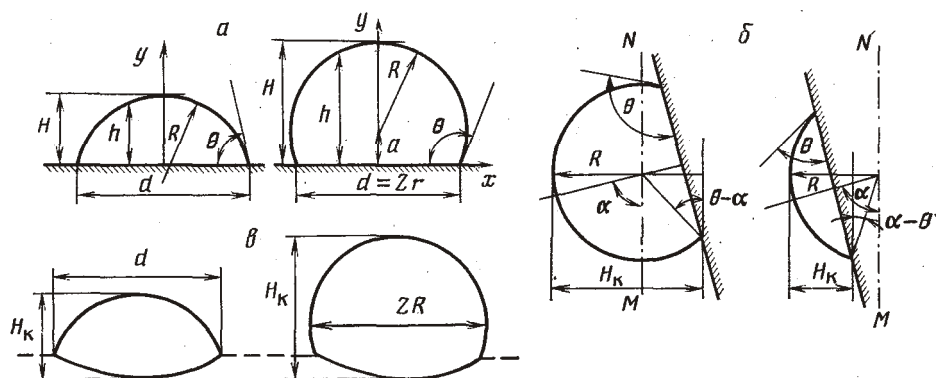


Рис. 1. Схематическое изображение (а) жидкой капли на твердой подложке, сечение (б) и вид (в) каплей при наклонном наблюдении образца

настоящей работе использовали металлографический микроскоп МИМ-8, электронные микроскопы ЭМ-200, ЭМВ-100БР, РЭМ-200.

В случае, когда можно пренебречь влиянием силы тяжести, форма малых капель представляет собой сферический сегмент (оценки показывают, что для металлов это справедливо при размерах частиц менее 10^5 нм). Для нахождения угла θ достаточно измерить любые две из трех величин, характеризующих каплю на подложке: радиус кривизны поверхности капли R , диаметр ее основания d и высоту H (рис. 1, а).

В изложенных ниже методах указанные величины измеряли в основном на закристаллизовавшихся каплях, поэтому следует оценить погрешность, обусловленную изменением объема капли при ее затвердевании на подложке. Поскольку теплоотвод при охлаждении капель в вакууме осуществляется в основном через границу контакта капли с подложкой, то при кристаллизации капля площадь контакта не изменяется. В этом случае, как легко показать, погрешность в определении θ будет равна

$$\Delta\theta = \frac{1}{3}(2 + \cos\theta) \sin\theta \frac{\Delta\rho}{\rho_T},$$

где $\Delta\rho/\rho_T$ — относительное изменение плотности металла при кристаллизации. Оценки показывают, что при $\Delta\rho/\rho_T = 0,05$ (типичная величина для металлов) $\Delta\theta$ не превышает 2° . Это подтверждается экспериментальными данными [5, 6], согласно которым при кристаллизации частиц краевой угол в пределах погрешностей измерений не изменяется. Таким образом, изменением угла при кристаллизации жидких капель можно пренебречь и относить величины θ , найденные для закристаллизовавшихся частиц, к величинам краевых углов жидких капель, но при температуре их затвердевания.

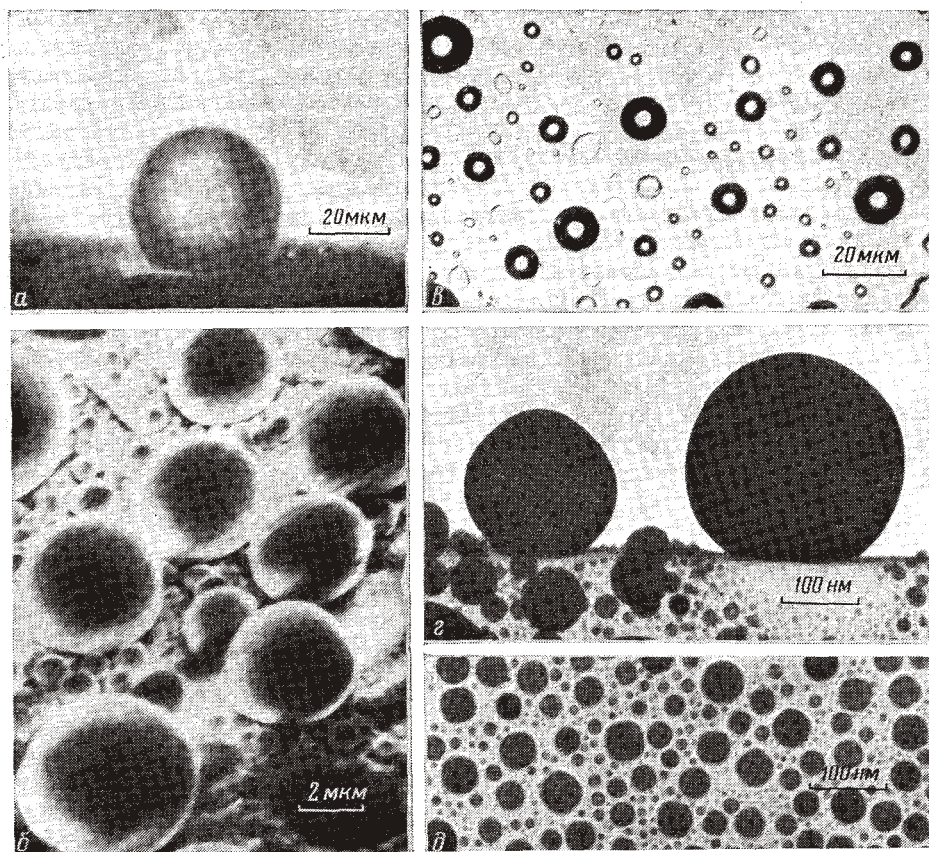


Рис. 2. Микроснимки, иллюстрирующие измерение краевых углов смачивания различными методами: *a* — метод скола (Sn—NaCl; 800×); *б* — метод наклонного наблюдения — растровая электронная микроскопия (Sn—C; 6000×); *в* — метод зеркального отражения (Pb—Ni, 800×); *г* — метод «свертки» (Pb—Si, 150 000×); *д* — метод фотометрирования (Sn—C, 150 000×)

Для измерения углов смачивания частиц размером 10^3 – 10^5 нм использовали методы оптической микроскопии.

Метод скола основан на измерении параметров профиля капли в плоскости, перпендикулярной поверхности подложки (плоскость скола подложки (рис. 1, *a* и 2, *a*)). В этом случае легко могут быть измерены все три параметра R , d и H , а угол θ определяется соотношением

$$\theta = 2 \arctg \frac{2H}{d} = \arccos \left(1 - \frac{H}{R} \right) = \begin{cases} \arcsin \frac{d}{2R}, & \theta < 90^\circ, \\ 180^\circ - \arcsin \frac{d}{2R}, & \theta > 90^\circ. \end{cases} \quad (1)$$

Так как при вакуумной конденсации имеется распределение частиц по размерам, то в плоскости скола всегда оказывается достаточное для измерений количество частиц существенно различного размера. В этом методе для получения надежных значений угла θ величины R , d и H следует по возможности измерять для частиц, находящихся точно в плоскости скола. Так как в оптической микроскопии глубина резкости невелика, то критерием правильности выбора частиц для измерений углов θ является одновременно резкое изображение основания частицы и края скола кристалла.

подложки. Следует заметить, что поскольку в рассматриваемом методе плоскость подложки всегда перпендикулярна фокальной плоскости объектива, то незначительные смещения частиц относительно плоскости скола не приводят к ошибкам при измерении параметров R , d и H .

Практически удобно измерять величины R , d и H для частиц различного размера и отношения H/d , d/R и H/R определять графическим усреднением соответствующих линейных зависимостей. Это позволяет минимизировать ошибки измерений параметров частиц. Максимальный разброс значений углов, вычисленных по различным соотношениям (1), составляет $2-3^\circ$ и характеризует точность метода.

Область применимости метода скола для исследований смачивания в дисперсных системах ограничена размером частиц $R \geq (3-5) \cdot 10^3$ нм, что связано с разрешающей способностью оптического микроскопа. Метод скола накладывает ограничения и на материалы, применяемые в качестве подложек, поскольку подложка должна быть такой, чтобы ее можно было сломать или сколоть, не повредив находящейся на ней микрочастицы. Анализ показывает, что исследования профиля частиц дают достоверные результаты для систем с ограниченной степенью смачивания ($\theta > 90^\circ$).

Метод наклонного наблюдения. Этот метод определения углов также основан на измерениях параметров профиля капель, но в отличие от метода скола подложка расположена так, что нормаль к ней составляет угол α с оптической осью микроскопа. Это дает возможность значительно расширить диапазон как измеряемых углов, так и подложек, поскольку в качестве последних можно использовать любую гладкую поверхность. Вид капли на подложке при наклонном наблюдении представлен на рис. 1. Для нахождения θ необходимо измерить «кажущуюся высоту» частицы H_k и ее радиус кривизны R (d — при $\theta < 90^\circ$). Угол θ связан с измеряемыми величинами R , H_k и α следующими соотношениями:

$$H_k = R(1 + \sin(\theta - \alpha)) = \frac{d}{2 \sin \theta} (1 + \sin(\theta - \alpha)). \quad (2)$$

Явное выражение θ через d , H_k и α имеет громоздкий вид, поэтому для вычисления θ при $\theta < 90^\circ$ удобно использовать номограмму, на которой в координатах $H_k/d - \theta$ нанесено семейство кривых при различных значениях α . К достоинствам метода наклонного наблюдения следует отнести наличие значительно большего количества частиц, доступных измерениям, а также применимость его в равной степени для систем с $\theta < 90^\circ$ и $\theta > 90^\circ$. Для повышения точности измерений необходимо, чтобы разность $\alpha - |\theta - 90^\circ|$ составляла не менее 20° .

Методы скола и наклонного наблюдения могут быть реализованы также с помощью растровой микроскопии (рис. 2, б), применение которой существенно расширяет диапазон размеров частиц для исследований смачивания в УДС.

Метод зеркального отражения. Для систем с $\theta < 90^\circ$ разработан метод определения θ , не требующий исследования профиля частиц. Угол θ находится через величины d и R : диаметр основания d капли на подложке в оптическом микроскопе, а радиус кривизны R — методом зеркального отражения [7] по измерению изображения удаленного предмета, даваемого сферической поверхностью капли (рис. 2, в и 3, а). Из геометрической оптики следует, что радиус кривизны сферической поверхности R может быть определен через расстояние до предмета S и его размер $2l$, которые связаны соотношением

$$R = 2Sr_k/l \quad (\text{при } S \gg R), \quad (3)$$

где $2r_k$ — размер изображения удаленного предмета. Если рассматривать поверхность капли как сферическое зеркало, то из формулы (3) следует, что, измерив r_k при известных S и l , можно найти радиус ее кривизны R и по соотношению (1) определить θ . Метод можно использовать для на-

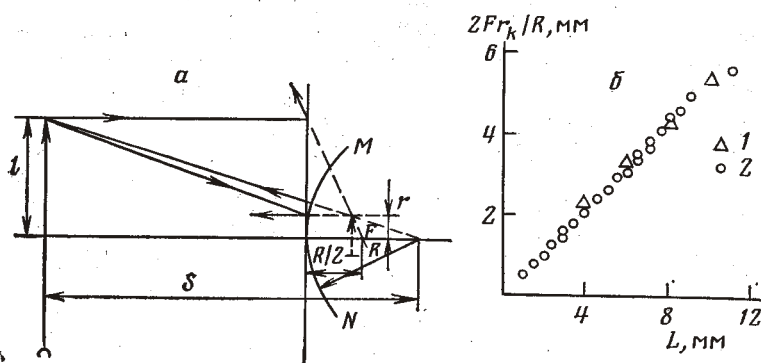


Рис. 3. К методу зеркального отражения: *a* — ход лучей при определении радиуса кривизны сферической поверхности; *б* — зависимость величины $2r_k F/R$ от диаметра апертурной диафрагмы L . Значения F (мм): 1 — 8,4, 2 — 4,3

хождения θ как на прозрачных подложках в проходящем и отраженном свете, так и на непрозрачных подложках в отраженном свете. Частный случай этого метода использован в работе [7] для измерения краевых углов прозрачных жидких капель на прозрачной подложке.

Использование металлографического микроскопа позволяет определить θ для металлических капель на непрозрачных подложках (удаленным предметом может служить апертурная диафрагма микроскопа). Можно показать, что в этом случае выполняется соотношение

$$R = 2r_k F / (AL), \quad (4)$$

где F — фокусное расстояние объектива, L — диаметр апертурной диафрагмы, A — постоянная осветительной системы микроскопа. Из соотношений (1) и (4) следует, что краевой угол равен

$$\theta = \arcsin \left(\frac{d}{2r_k} \frac{AL}{F} \right). \quad (5)$$

Так как L и F известны, то, зная A и измерив d и r_k , можно определить θ . Для нахождения постоянной A выполнены измерения величин R и r_k для частиц при $\theta > 90^\circ$ (в этом случае $2R = d$) при различных фиксированных значениях диафрагмы L и с разными объективами F . Результаты представлены на рис. 3, б в координатах $2r_k F/R - L$. Угловой коэффициент прямой дает значение постоянной $A = 0,53$.

Анализ пределов применимости метода показывает, что возможно измерять θ для капель размером $10^3 - 10^5$ нм в интервале углов $40^\circ < \theta < 70^\circ$. Нижний предел обусловлен несферичностью капель при хорошем смачивании, а верхний — увеличением погрешности при приближении θ к 90° .

Измерения краевых углов смачивания для частиц размером менее 10^4 нм проводили с помощью методов электронной микроскопии: метода «свертки» и метода фотометрического анализа электронно-микроскопических снимков капель.

Метод «свертки» основан на измерениях параметров профиля микро-частиц (R , d , H) на электронно-микроскопических снимках, полученных в плоскости, перпендикулярной подложке (рис. 2, з). Метод применим для частиц размером $R \geq 10^2$ нм. Поскольку для частиц меньших размеров значительно увеличивается относительная погрешность измерений, то для исследований смачивания в системах с $R \leq 10$ нм разработан метод фотометрического анализа электронно-микроскопического изображения частиц.

Метод фотометрирования. Угол смачивания θ определяется через параметры R и r , которые находятся путем фотометрирования микроснимков частиц, снятых в плане (рис. 2, б). На рис. 4 приведена зависимость почернения S от текущей координаты x , полученная фотометрированием электронно-микроскопического изображения частицы в диаметральной направлении. Анализ зависимости $S(x)$ позволяет определять параметры R и r следующим образом.

При электронно-микроскопическом исследовании в области изображения края частицы наблюдаются максимумы интенсивности, обусловленные дифракционными эффектами, которые соответствуют максимумам дифракции Френеля. Согласно работе [8], положение френелевских максимумов относительно изображения края объекта зависит от условий фокусировки, так что расстояние от края объекта до n -го максимума равно

$$\delta = [\Delta f(2n-1)\lambda]^{1/2}. \quad (6)$$

Здесь Δf — величина дефокусировки объективной линзы, равная расстоянию между фокальной плоскостью объективной линзы и плоскостью, в которой находится объект; λ — длина волны электронов. Когда объект находится в фокальной плоскости объектива, величина $\delta=0$ и краевых контуров не наблюдается. В электронной микроскопии обычно $n=1$, поэтому $\delta=(\Delta f\lambda)^{1/2}$. Величина дефокусировки Δf определяется экспериментально с помощью гониометра по углу наклона тест-объекта, представляющего собой коллодиевую пленку с отверстиями диаметром $\approx 10^3$ нм. Угол наклона тест-объекта φ_0 находится из условий появления френелевского краевого контура при наклоне образца. В этом случае $\Delta f=(L/2)\operatorname{tg} \varphi_0$, где L — линейный размер тест-объекта. Оценки показывают, что при ускоряющем напряжении 100 кВ ($\lambda=3,7 \cdot 10^{-1}$ нм) и глубине дефокусировки $\Delta f=10^2$ нм величина $\delta=0,6$ нм.

Таким образом, радиус кривизны частицы определяется по ее электронно-микроскопическому изображению из соотношения

$$R=1/2(D-2\delta), \quad (7)$$

где D — диаметр первого френелевского контура, который находится фотометрически из зависимости $S(x)$ (рис. 4).

Радиус основания частицы r также определяется из зависимости $S(x)$. На линейном участке денситометрической кривой выполняется соотношение

$$S=kI\tau, \quad (8)$$

где k — коэффициент, учитывающий индивидуальные свойства фотослоя и условия его обработки, I — интенсивность падающего излучения, τ — время экспозиции. Если в пределах частицы выполняется экспоненциальный закон поглощения энергии, то для интенсивности электронов, прошедших через образец, можно воспользоваться соотношением

$$I=I_0 \exp(-\mu h), \quad (9)$$

где I_0 — интенсивность первичного пучка электронов, μ — коэффициент поглощения. Для частиц, имеющих форму шарового сегмента (рис. 1, а),

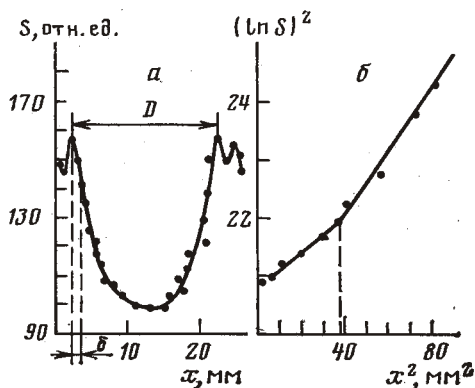


Рис. 4. Зависимость почернения S от текущей координаты x (а) и зависимость $S(x)$ в координатах $(\ln S)^2 - x^2$ (б)

зависимость $h(x)$ существенно различна в двух областях, т. е.

$$h(x) = \begin{cases} a + (R^2 - x^2)^{1/2} & \text{при } x < r; \\ 2(R^2 - x^2)^{1/2} & \text{при } r < x < R. \end{cases} \quad (10)$$

Из соотношений (8)–(10) следует, что $\ln S \sim h(x)$, поэтому зависимость $S(x)$ в координатах $(\ln S)^2 - x^2$ имеет излом при $x=r$ (рис. 4). Таким образом, на основании данных фотометрирования микроснимков частиц по зависимости $S(x)$ определяются величины R и r для микрочастиц на подложке и по соотношению (1) вычисляется угол θ .

Описанный метод позволяет находить θ как для закристаллизовавшихся, так и для жидких частиц с $\theta > 90^\circ$ в диапазоне размеров $3 \text{ нм} < R < 70 \text{ нм}$. Нижний предел размеров определяется чувствительностью микروفотометра, а верхний предел связан с предельной толщиной объекта, которая еще прозрачна для электронов.

Метод можно распространить и на случай $\theta < 90^\circ$. Действительно, для частицы, имеющей форму шарового сегмента с радиусом кривизны R и высотой H (рис. 1, а), зависимость $h(x)$ имеет вид

$$h(x) = H - R + (R^2 - x^2)^{1/2}. \quad (11)$$

Если диаметр основания частицы меньше экстинкционной длины (условие отсутствия толщинных контуров на электронно-микроскопическом изображении частиц), то контраст изображения определяется только толщиной поглощающего слоя h . Используя формулы (8), (9) и (11), получим

$$\ln S(x) = \ln S_0 - \mu [H - R + (R^2 - x^2)^{1/2}], \quad (12)$$

где S_0 — почернение, соответствующее фону. Чтобы определить θ , необходимо, используя экспериментальные точки x_i и $y_i = \ln S_0 - \ln S(x_i)$, найти H и R из уравнения (12).

В общем случае, когда коэффициент поглощения μ неизвестен, для нахождения θ требуется решить систему из n условных уравнений (n — число экспериментальных точек) с неизвестными μ , H и R . Решения можно найти методом наименьших квадратов, определив ранее приближенные значения μ_0 , H_0 и R_0 и разложив выражение (12) в ряд по степеням $\Delta\mu = \mu - \mu_0$, $\Delta H = H - H_0$, $\Delta R = R - R_0$. Пренебрегая членами выше 1-го порядка, получим систему уравнений для поправок $\Delta\mu$, ΔH , ΔR :

$$Y_i = \Delta H + \Delta R X_i + M Z_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (13)$$

где $Y_i = y_i / \mu_0$; $X_i = R_0 / (R_0^2 - x_i^2)^{1/2} - 1$; $Z_i = H_0 - R_0 + (R_0^2 - x_i^2)^{1/2}$; $M = \Delta\mu / \mu_0 + 1$.

Решение системы уравнений (13) для нахождения неизвестных M , ΔH и ΔR может быть найдено методом наименьших квадратов. В приведенном способе обработки экспериментальных данных для определения угла θ при $\theta < 90^\circ$ предполагали, что коэффициент поглощения электронов μ неизвестен. Метод фотометрирования позволяет независимым способом определить коэффициент μ . Действительно, из формулы (12) следует, что, зная зависимость $h(x)$ и представив данные по фотометрированию в координатах $\ln S - h$, можно определить μ . Для этого удобно использовать результаты фотометрирования микроснимков профилей частиц с $\theta > 90^\circ$, поскольку при этом исключается поглощение электронов в подложке. Для частиц с $\theta > 90^\circ$ толщина поглощающего слоя равна $h(x) = 2(R^2 - x^2)^{1/2}$. Определив μ для исследуемого металла, можно существенно упростить анализ зависимости для нахождения угла смачивания в системах с $\theta < 90^\circ$.

Оценка θ по гистограммам. Этот метод дает возможность определить усредненное значение краевого угла смачивания для ансамбля частиц, составляющих островковую пленку. Пусть островковая пленка состоит из частиц, представляющих собой подобные сферические сегменты с радиусом кривизны в интервале $R_{\min} < R < R_{\max}$. Значение R_{\min} определяется

разрешением прибора, а R_{\max} — количеством сконденсированного вещества. Масса единицы площади такой пленки равна

$$m = \rho \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} V(R, \theta) n(R) dR, \quad (14)$$

где ρ — плотность; $V(R, \theta) = \frac{4}{3}\pi R^3 \Phi(\theta)$ — объем частицы; $n(R)$ — функция распределения частиц по размерам. Предполагая, что θ не зависит от R (это условие выполняется для частиц с $R > 20-30$ нм) и определив величины m и $n(R)$, можно найти функцию $\Phi(\theta)$ для островковой пленки, т. е.

$$\Phi(\theta) = \frac{3m}{4\pi\rho} \left(\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} R^3 n(R) dR \right)^{-1}, \quad (15)$$

где $\Phi(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$. В случае $\theta < 90^\circ$ измеряется радиус основания сегмента $r = R \sin \theta$ и соотношение (15) преобразуется к виду

$$\frac{\Phi(\theta)}{\sin^3 \theta} = \frac{3m}{4\pi\rho} \left(\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^3 n(r) dr \right)^{-1}. \quad (16)$$

Следовательно, зная массу сконденсированного вещества и построив гистограмму по снимку островковой пленки, полученной конденсацией по механизму пар — жидкость, можно определить усредненное значение θ для ансамбля частиц.

Таким образом, разработанный комплекс экспериментальных методов позволяет исследовать смачивание поверхностей твердых тел малыми металлическими частицами при изменении размеров последних в пределах $3-10^5$ нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наук. думка, 1972. 196 с.
2. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 350 с.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
4. Щербаков Л. М., Новоселов А. Р., Честюнин В. П. Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наук. думка, 1978, вып. 3, с. 13.
5. Палатник Л. С., Гладких Н. Т., Набока М. Н., Мишнева Н. К. Завод. лаб., 1973, т. 39, с. 1098.
6. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В. Физика и химия обраб. материалов, 1979, № 2, с. 96.
7. Анкилов А. И., Бородулин А. И. Коллоид. журн., 1978, т. 40, с. 195.
8. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. М.: Мир, с. 134.

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию

31.I.1984

Окончательный вариант получен

20.II.1985

METHODS OF THE WETTING DETERMINATION IN HIGHLY DISPERSE SYSTEMS

Gladkikh N. T., Chizhik S. P., Larin V. I., Grigor'eva L. K., Dukarov S. V.

The methods are presented for the determination of the wetting edge angles for $3-10^5$ nm particles, based on the application of optical and electron microscopy.